



## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami TOMITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/729,960

EXAMINER:

FILED: December 9, 2003

FOR: IMAGE FORMING PROCESS AND IMAGE FORMING APPARATUS

## REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-358435	December 10, 2002
JAPAN	2003-201202	July 24, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

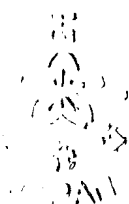
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 5 8 4 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 3 5 8 4 3 5 ]

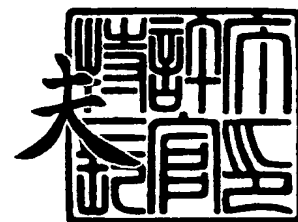
出      願      人      株 式 会 社 リ コ ー  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 0206697

【提出日】 平成14年12月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成方法及び装置

【請求項の数】 30

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

    【氏名】 富田 正実

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

    【氏名】 松田 浩明

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

    【代表者】 桜井 正光

【代理人】

    【識別番号】 100074505

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009036

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着方法を用いた画像形成方法において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させずに使用され、トナーには少なくとも結着樹脂及び離型剤を主成分とし、重量平均粒径が $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布が $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径)、形状係数 $SF-1$ の平均値が $100 \sim 150$ 、かつ $SF-1$ が $160$ 以上のトナー粒子が $10$ 個数%以下であるトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 トナーの重量平均粒径が、 $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 トナーの粒径分布が、 $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$  ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径)であることを特徴とする請求項1または2記載の画像形成方法。

【請求項4】 トナーの形状係数 $SF-1$ の平均値が $100 \sim 130$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 トナーの形状係数 $SF-1$ が $150$ 以上のトナー粒子が $10$ 個数%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 トナーは紡錘形状であって、長軸 $r_1$ と短軸 $r_2$ との比( $r_2 / r_1$ )が $0.5 \sim 0.8$ で、厚さ $r_3$ と短軸 $r_2$ との比( $r_3 / r_2$ )が $0.7 \sim 1.0$ で表されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 トナー成分の一つである離型剤は融点が $60 \sim 120^\circ\text{C}$ であ

り、1～20wt%含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 トナー内部の離型剤の分散径が0.1～3 $\mu$ mである粒子が80個数%以上を占め、離型剤の存在はTEM観察上で粒子表面近傍に分散していることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 トナーは貯蔵弾性率 $G'$ が80℃で $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa)の範囲にあり、且つ180℃で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa)の範囲にあり、80℃～130℃の範囲において損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比( $\tan \delta = G'' / G'$ )の最大値が1.5～8.0である粘弾性特性を示すことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 トナー成分の一つである結着樹脂の酸価が1～50mg KOHであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 結着樹脂のガラス転移点が40～60℃であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 結着樹脂に含有されるTHF不溶解分が1～20%であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量2500～10000の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が2500～50000の範囲にあるトナーを使用することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 トナーが有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体

、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着手段を有する画像形成装置において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させずに使用され、トナーには少なくとも結着樹脂及び離型剤を主成分とし、重量平均粒径が $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布が $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径)、形状係数 $S F - 1$ の平均値が $100 \sim 150$ 、かつ $S F - 1$ が $160$ 以上のトナー粒子が $10$ 個数%以下であるトナーが用いられることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 17】 トナーの重量平均粒径が、 $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 16 記載の画像形成装置。

【請求項 18】 トナーの粒径分布が、 $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$  ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径)であることを特徴とする請求項 16 または 17 記載の画像形成装置。

【請求項 19】 トナーの形状係数 $S F - 1$ の平均値が $100 \sim 130$ であることを特徴とする請求項 16 ～ 18 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 20】 トナーの形状係数 $S F - 1$ が $150$ 以上のトナー粒子が $10$ 個数%以下であることを特徴とする請求項 16 ～ 19 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 21】 トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項 16 ～ 20 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 22】 トナーは紡錘形状であって、長軸 $r_1$ と短軸 $r_2$ との比 ( $r_2 / r_1$ ) が $0.5 \sim 0.8$ で、厚さ $r_3$ と短軸 $r_2$ との比 ( $r_3 / r_2$ ) が $0.7 \sim 1.0$ で表されることを特徴とする請求項 16 ～ 21 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 23】 トナー成分の一つである離型剤は融点が $60 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、 $1 \sim 20 \text{ wt} \%$ 含有することを特徴とする請求項 16 ～ 22 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 24】 離型剤の分散径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である粒子が $80$ 個数%以上を占め、離型剤の存在はTEM観察上で粒子表面近傍に分散していることを

特徴とする請求項 16～23 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 25】 トナーは貯蔵弾性率  $G'$  が  $80^{\circ}\text{C}$  で  $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa) の範囲にあり、且つ  $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa) の範囲にあり、 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  の範囲において損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) の最大値が  $1.5 \sim 8.0$  である粘弾性特性を示すことを特徴とする請求項 16～24 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 26】 トナー成分の一つである結着樹脂の酸価が  $1 \sim 50 \text{ mg KOH}$  であることを特徴とする請求項 16～25 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 27】 結着樹脂のガラス転移点が  $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 16～26 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 28】 結着樹脂に含有される THF 不溶解分が  $1 \sim 20\%$  であることを特徴とする請求項 16～27 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 29】 トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量  $2500 \sim 10000$  の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が  $2500 \sim 50000$  の範囲にあるトナーを使用することを特徴とする請求項 16～28 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 30】 トナーが有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであることを特徴とする請求項 16～29 のいずれかに記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等において、潜像担持体（感光体な



ど)の表面に形成された静電荷像を顕在化するための静電荷像現像用トナーを用いる画像形成方法および画像形成装置に関するものである。

#### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

従来、電子写真方式による画像形成方法では、光導電性物質等の像担持体上に静電荷による潜像を形成し、この静電潜像に対して、帯電したトナー粒子を付着させ可視像を形成している。トナーにより形成された可視像は、最終的に紙等の転写媒体に転写後、熱、圧力や溶剤気体等によって転写媒体に定着され、出力画像となる。

#### 【0 0 0 3】

この画像形成方法は、可視像化のためのトナー粒子を帯電させる方法により、トナー粒子とキャリア粒子の攪拌・混合による摩擦帯電を用いる、いわゆる二成分現像方式と、キャリア粒子を用いずにトナー粒子への電荷付与を行う、いわゆる一成分現像方式とに大別される。また、一成分現像方式では、現像ローラーへのトナー粒子の保持に磁気力を使用するか否かにより、磁性一成分現像方式、非磁性一成分現像方式に分類される。

#### 【0 0 0 4】

一方、一般に定着には、熱効率面や定着機構の簡便さ、定着部材の製造コスト面等から、定着ローラーや定着ベルト等の定着部材を直接未定着画像に圧接して、トナーを熱溶融し紙等の画像担持体に定着を行う方法、すなわち熱圧定着法が好んで採られている。

特に近年、省エネルギーや装置の小型化を目的として、ベルト状の伝熱媒体を用いた定着機構（以下、ベルト定着という）が広く使われるようになってきている。

#### 【0 0 0 5】

この様なベルト定着では、特に定着時にトナーの表面への接触時間を長くすることができ、より低温度での定着が可能となる反面、トナーの溶融がより促進されてベルトの表面にトナーが融着する、いわゆるオフセット現象が発生しやすくなる。特にカラートナーにおいては、十分な透明性や高品位感を出すために適度な

光沢が必要とされ、結着樹脂の分子量をシャープ化して、シャープメルトの特性が必要となる。これにより、定着時にトナーの熔融が促進されて、オフセット現象が発生しやすくなる。

また、定着ベルトは、耐熱樹脂製の無端もしくは有端のベルトが用いられる事が多く、これにまつわる課題としては、機械的耐久性の向上が挙げられる。

また、トナー外添剤やその他の成分がベルト状伝熱媒体へ付着し、これに伴ってベルト摩耗や傷が生じ、ホットオフセットの発生、更には、定着ベルト自体の断裂が発生する場合がある。

#### 【0 0 0 6】

上記の課題を解消する為に、定着機構、静電荷像現像用トナーの面から、これまでも様々な提案がなされてきている。

例えば、定着機構としては、J a p a n H a r h c o p y ' 9 4 ( 1 9 9 4 . 6 . 2 3 ~ 2 4 主催 電子写真学会) に於ける発表「オンデマンド定着技術の検討 ( A - 1 1 ) 」 ( 非特許文献 1 ) を始めとして、いくつかの検討が試みられている。

しかしながら、この様な、定着機構単独の検討・提案では、上述と同様の事由により、上記課題の根本的な解決にはなり得ない。

#### 【0 0 0 7】

また、トナーにワックスなどの定着離型材料を添加して、定着でのオフセットを防止する事が知られているが、ワックスの特性やトナー中での分散状態が不適切な場合には、現像ユニット内での長期使用により、トナー表面からワックスが脱離したり、染み出す等の現象が発生し、二成分現像剤においては、キャリア表面への汚染等が発生することで、トナーの帯電特性を悪化させ、また、一成分現像剤においては、現像ローラーや、トナーを薄層化させる為にブレードなどに融着して、トナーの均一な現像を阻害する場合が多い。従って現像の方から見ると、できる限りワックスの添加は少量である事が好ましい。

#### 【0 0 0 8】

従来より通常の混練粉碎法により得られるトナーは、一般的には、不定形で、その粒径分布はブロードで、流動性が低く、転写性が低く、定着エネルギーが高

く、トナー粒子間で帯電量が不均一で、帯電安定性が低いと言う問題点があった。特に定着においては粉碎法で作製された混練粉碎型のトナーは粉碎が離型剤（ワックス）の界面で割れるため表面に多く存在するので離型効果がでやすくなる一方、キャリアや潜像担持体（代表的には感光体がある）、さらにブレードへの付着が起りやすく性能としては不満足のものであった。

#### 【0 0 0 9】

この混練粉碎法による前記トナーの問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。この方法は、粉碎工程が含まれていないため、そのトナーの製造には練り工程及び粉碎工程が必要でなく、エネルギーの節約、生産時間の短縮、製品収率の向上等のコスト削減の寄与が大きい。また、このような重合法により得られる重合トナー粒子における粒度分布も、粉碎法によるトナーの粒度分布に比べてシャープな分布の形成が容易である上、ワックスの内包化も容易で、トナーの流動性を大きく向上させることもできる。また、球形トナーを得ることも容易である。

しかし、重合法によるトナーには未だ解消されていない課題も多い。重合法で得られるトナーは、重合過程において表面張力が作用するため、混練粉碎法に比較すると、粒子の真球度が高いものではあるが、そのトナー物性は未だ十分ではない。また、この方法ではトナーの形状をコントロール（異型化）することは容易でない。しかし、この方法は、帯電安定性、転写性については有利である。

#### 【0 0 1 0】

重合法の内で広く行われている懸濁重合法によるトナーの製造方法では、それに用いるバインダー（結着樹脂）用モノマーは人体に対して有害性のスチレンモノマーやアクリルモノマーに限られ、そして得られるトナーにはこれらの成分が含まれるため、環境上の問題がある。また、得られるトナーは、ワックスを内包化するため、トナーを実機に使用したときに、トナーの感光体への付着は低減されるものの、トナーの定着性については、ワックスが粒子界面状に存在する粉碎法に比べて、内包化されている分、ワックスがトナー表面に染み出にくく定着効率の悪いトナーとなる。従って、重合トナーは、消費電力に対しては不利なトナーとなってしまう。さらに、重合トナーの場合、その定着性向上を図るためワッ

クスを増量したり、ワックスの分散粒径を大きくすると、カラートナーとして用いる場合、そのカラー画像の透明性が悪化するため、OHPによるプレゼンテーション画像形成用トナーとして用いるには不適なものとなる。

#### 【0 0 1 1】

重合トナーの製造法には、懸濁重合法の他、乳化重合法などもある。乳化重合法においても、そのモノマーはスチレンモノマーに限られる。この方法の場合も、その未反応モノマー分のトナー粒子からの完全除去や、乳化剤、分散剤のトナー粒子からの完全除去はむずかしく、トナーによる環境問題をも生じるようになってきている。

#### 【0 0 1 2】

トナーの製造法として溶解懸濁法が知られている。この方法の場合、低温定着が可能なポリエステル樹脂を使用できるメリットはあるが、この方法の場合、低温定着性樹脂や着色剤を溶剤に溶解又は分散する工程において高分子量成分を加えるため、液粘度が上がり生産性上の問題が発生するようになる。さらに、この溶解懸濁法においては、トナーの表面形状に関し、球形で且つ表面を凹凸形状にすることによりトナーのクリーニングの改善を図っている [特開平 9 - 1 5 9 0 3 号公報 (特許文献 1)] が、このようなトナーは離型剤としてワックスを組成物に加えた場合、ワックスの均一分散性及び分散状態 (表面存在) や顔料の均一分散性が混練粉碎のトナーに比較し低下すること及びバンダーの高分子設計の自由度が溶剤中で粒子化するため粘度の制約がありむずかしくなるので離型性の確保がむずかしい。

#### 【0 0 1 3】

特開平 1 1 - 1 3 3 6 6 5 号公報 (特許文献 2) によれば、トナーの流動性改良、低温定着性改良、ホットオフセット性改良を目的に、トナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステルの伸長反応物からなる実用球形度が 0. 9 0 ~ 1. 0 0 の乾式トナーが提案されている。また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーが特開平 1 1 - 1 4 9 1 8 0 号公報 (特許文献 3) 及び特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 8 1 号公報 (特許文献 4) 等に記載されて

いる。これらの公報に記載されたトナーの製造方法は、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを水系媒体中でアミンと重付加反応させる高分子量化工程を含むものである。

しかしながら、前記のような工法により得られるトナーの場合、顔料やワックスの分散が悪く、顔料はトナー中に不均一に分散しているために、このトナーにより得られた画像は、透明性が低く、彩度（鮮やかさ）に劣るという問題点を有するものであった。特に、オイルレス定着においては離型材である離型剤の分散コントロールがなくオイルレス定着トナーとしての設計ができていないので十分な離型幅がとれない問題がある。また、前記トナーを用いてＯＨＰシート上にカラー画像を形成した場合、離型剤の分散粒径が大きいのでその画像は暗い画像となる欠点を生じた。

#### 【0014】

##### 【特許文献1】

特開平9-15903号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-133665号公報

##### 【特許文献3】

特開平11-149180号公報

##### 【特許文献4】

特開2000-292981号公報

##### 【非特許文献1】

Japan Harhcopy '94(1994.6.23~24 主催 電子写真学会)に於ける発表「オンデマンド定着技術の検討(A-11)」

#### 【0015】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の様な現状の問題点に鑑み、定着部で用いられるベルト状伝熱媒体と該定着部を用いた画像形成方法で使用される静電荷現像用トナーの相互作用的特性と、その特性の有効範囲を明らかにすることにより、省エネルギーのための低温定着、耐ホットオフセット性、耐熱保存性を満足し、カラートナーにお

いては光沢性能、OHPでの透明性を満足し、実使用の上で極めて安定した良好な画像品質が長期に渡って得られる画像形成方法及び装置を提供することを課題とする。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記(1)～(30)が提供される。

(1) 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着方法を用いた画像形成方法において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させずに使用され、トナーには少なくとも結着樹脂及び離型剤を主成分とし、重量平均粒径が $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布が $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  ( $D_v$ ：重量平均粒径、 $D_n$ ：個数平均粒径)、形状係数 $SF-1$ の平均値が $100 \sim 150$ 、かつ $SF-1$ が $160$ 以上のトナー粒子が $10$ 個数%以下であるトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

#### 【0017】

(2) トナーの重量平均粒径が、 $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記(1)記載の画像形成方法。

#### 【0018】

(3) トナーの粒径分布が、 $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$  ( $D_v$ ：重量平均粒径、 $D_n$ ：個数平均粒径)であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の画像形成方法。

#### 【0019】

(4) トナーの形状係数 $SF-1$ の平均値が $100 \sim 130$ であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の画像形成方法。

#### 【0020】

(5) トナーの形状係数 $SF-1$ が $150$ 以上のトナー粒子が $10$ 個数%以下であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の画像形成方法。

#### 【0021】

(6) トナーが紡錘形状であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0022】

(7) トナーは紡錘形状であって、長軸 $r_1$ と短軸 $r_2$ との比( $r_2/r_1$ )が0.5～0.8で、厚さ $r_3$ と短軸 $r_2$ との比( $r_3/r_2$ )が0.7～1.0で表されることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0023】

(8) トナー成分の一つである離型剤は融点が60～120℃であり、1～20 wt %含有することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0024】

(9) トナー内部の離型剤の分散径が0.1～3  $\mu\text{m}$ である粒子が80個数%以上を占め、離型剤の存在はTEM観察上で粒子表面近傍に分散していることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0025】

(10) トナーは貯蔵弾性率 $G'$ が80℃で $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa)の範囲にあり、且つ180℃で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa)の範囲にあり、80℃～130℃の範囲において損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比( $\tan \delta = G''/G'$ )の最大値が1.5～8.0である粘弾性特性を示すことを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0026】

(11) トナー成分の一つである結着樹脂の酸価が1～50 mg KOHであることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0027】

(12) 結着樹脂のガラス転移点が40～60℃であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0028】

(13) 結着樹脂に含有される THF 不溶解分が 1～20%であることを特徴とする前記 (1)～(12) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0029】

(14) トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量 2500～10000 の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が 2500～50000 の範囲にあるトナーを使用することを特徴とする前記 (1)～(13) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0030】

(15) トナーが有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであることを特徴とする前記 (1)～(14) のいずれかに記載の画像形成方法。

【0031】

(16) 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着手段を有する画像形成装置において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させずに使用され、トナーには少なくとも結着樹脂及び離型剤を主成分とし、重量平均粒径が  $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布が  $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径)、形状係数  $SF-1$  の平均値が  $100 \sim 150$ 、かつ  $SF-1$  が  $160$  以上のトナー粒子が  $10$  個数%以下であるトナーが用いられることを特徴とする画像形成装置。

【0032】

(17) トナーの重量平均粒径が、 $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記 (16) 記載の画像形成装置。

【0033】

(18) トナーの粒径分布が、 $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$  ( $D_v$ : 重量平



均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径)であることを特徴とする前記(16)または(17)記載の画像形成装置。

【0034】

(19) トナーの形状係数  $S_F - 1$  の平均値が 100 ~ 130 であることを特徴とする前記(16) ~ (18) のいずれかに記載の画像形成装置。

【0035】

(20) トナーの形状係数  $S_F - 1$  が 150 以上のトナー粒子が 10 個数%以下であることを特徴とする前記(16) ~ (19) のいずれかに記載の画像形成装置。

【0036】

(21) トナーが紡錘形状であることを特徴とする前記(16) ~ (20) のいずれかに記載の画像形成装置。

【0037】

(22) トナーは紡錘形状であって、長軸  $r_1$  と短軸  $r_2$  との比 ( $r_2 / r_1$ ) が 0.5 ~ 0.8 で、厚さ  $r_3$  と短軸  $r_2$  との比 ( $r_3 / r_2$ ) が 0.7 ~ 1.0 で表されることを特徴とする前記(16) ~ (21) のいずれかに記載の画像形成装置。

【0038】

(23) トナー成分の一つである離型剤は融点が 60 ~ 120℃であり、1 ~ 20 wt%含有することを特徴とする前記(16) ~ (22) のいずれかに記載の画像形成装置。

【0039】

(24) 離型剤の分散径が 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$  である粒子が 80 個数%以上を占め、離型剤の存在は TEM 観察上で粒子表面近傍に分散していることを特徴とする前記(16) ~ (23) のいずれかに記載の画像形成装置。

【0040】

(25) トナーは貯蔵弾性率  $G'$  が 80℃で  $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa) の範囲にあり、且つ 180℃で貯蔵弾性率  $G'$  が  $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa) の範囲にあり、80℃ ~ 130℃の範囲において損失弾性率  $G''$

”と貯蔵弾性率の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) の最大値が 1.5 ~ 8.0 である粘弾性特性を示すことを特徴とする前記 (16) ~ (24) のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【0041】

(26) トナー成分の一つである結着樹脂の酸価が 1 ~ 50 mg KOH であることを特徴とする前記 (16) ~ (25) のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【0042】

(27) 結着樹脂のガラス転移点が 40 ~ 60 °C であることを特徴とする前記 (16) ~ (26) のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【0043】

(28) 結着樹脂に含有される THF 不溶解分が 1 ~ 20 % であることを特徴とする前記 (16) ~ (27) のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【0044】

(29) トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量 2500 ~ 10000 の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が 2500 ~ 50000 の範囲にあるトナーを使用することを特徴とする前記 (16) ~ (28) のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【0045】

(30) トナーが有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであることを特徴とする前記 (16) ~ (29) のいずれかに記載の画像形成装置。

#### 【0046】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の画像形成方法に使用する定着装置の一例を図 1 に示す。ここで、2 は金属製（アルミニウム、鉄等）芯金に弾性体（シリコンゴムなど）を被覆した定

着ローラーであり、1は金属性（アルミニウム、鉄、銅、ステンレス等からなるパイプ）中空筒状芯金からなり内部等に加熱源5を有する加熱ローラーである。7は加熱ローラー1部分に接する定着ベルト3の表面温度を測定する為の温度センサーである。定着ローラー2と加熱ローラー1との間に定着ベルト3が張設されている。定着ベルト3は熱容量の小さい構成であり、基体（ニッケルやポリイミドなどの30から150  $\mu\text{m}$ 程度の厚さ）上に、離型層（シリコンゴムで50から300  $\mu\text{m}$ の厚さや、フッ素系樹脂で10から50  $\mu\text{m}$ 程度の厚さなど）が設けられたものである。4は金属製芯金に弾性体を被覆した加圧ローラーであり、定着ベルト3を介して定着ローラー2を下方から押圧することにより、定着ベルト3と加圧ローラー3との間にニップ部を形成している。

また、それぞれの部材の寸法は、必要とされる各種の条件により設定される。図中、6はオイル塗布ローラ、8はガイド、Pは転写媒体、Tは転写媒体上のトナーである。

なお、これらは一例であり、例えば定着ローラー2や、加圧ローラー4の内部に加熱源を設けることも可能であり、本発明では、この例以外の構成で定着ベルトを使用した定着装置も適用される。

#### 【0047】

本発明者らはベルト定着方式を用いた定着装置とトナーの定着性、ホットオフセット性、耐熱保存性、特にカラートナーについての光沢性、OHPでの透明性について鋭意検討したところ、トナーの粒径及び形状がこれらの特性に影響し、特に定着性に大きく関連することを見出し、本発明を完成するに至った。また、同時に、変性されたポリエステルレジンを少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、変性ポリエステルが着色剤を形成する顔料粒子の優れた分散剤として効果を発揮し、カラートナーとして必要なトナーの透明性や光沢性をあげるための顔料粒子の分散や離型剤の微分散を達成しながらベルト定着方式によるトナーの定着、ホットオフセットをも満足することを発現した。特に従来ベルト定着方式を用いた定着装置との間にローラ方式による定着との違いを見出し本発明を完成するに至った。

#### 【0048】

すなわち、トナーの粒径及び形状がトナーの定着性に影響する理由としては、紙上でのトナー層の均一性が影響するためと推定される。

トナーの粒径に着目すると、本発明者らが確認の結果、重量平均粒径が  $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  (好ましくは  $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ ) で、粒径分布が  $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  (好ましくは  $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$ ) ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径) のトナーが良好な定着性を示した。平均粒径が  $3.0 \mu\text{m}$  未満の場合及び  $7.0 \mu\text{m}$  を越える場合及び、重量平均粒径が  $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  でも  $D_v / D_n$  が  $1.25$  より大の場合には、定着性が劣る結果となった。原因としては、粒径及び粒径分布が上記範囲の場合には、紙上のトナー層が均一となり、定着部材から熱の伝導がトナーに均一に伝わってトナーの熱熔融状態が均一化し、紙に定着されるものと推定される。一方、重量平均粒径が  $3.0 \mu\text{m}$  未満の場合には、特に紙の表面凹凸が大きい場合には、凹部に入ったトナーに定着部材からの熱、圧力が十分に付与されずに定着性が不十分になる場合がある。また、重量平均粒径が  $7.0 \mu\text{m}$  を越える場合には、トナー層の均一性が不足し、均一な熱が付与されずに、定着性が不十分になる場合がある。

#### 【0049】

更に、形状係数  $SF-1$  の平均値が  $100 \sim 150$  (好ましくは  $100 \sim 130$ )、 $SF-1$  が  $160$  以上の粒子が  $10$  個数%以下 (好ましくは  $SF-1$  が  $150$  以上の粒子が  $10$  個数%以下) のトナーを使用することにより、トナーが良好な定着性を示した。本形状係数のトナーの場合には、紙上のトナー層が更に均一化し、定着部材から熱の伝導がトナーに均一に伝わってトナーの熱熔融状態が均一化したものと推定される。

#### 【0050】

また、本発明において好適に用いられるトナーは、紡錘形状である。

トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。摩擦帯電が円滑に行えないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいため、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

#### 【0051】

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

#### 【0052】

この紡錘形状のトナーは、長軸と短軸との比 ( $r_2 / r_1$ ) が 0.5 ~ 0.8 で、厚さと短軸との比 ( $r_3 / r_2$ ) が 0.7 ~ 1.0 で表される紡錘形状であることが好ましい。

長軸と短軸との比 ( $r_2 / r_1$ ) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。

長軸と短軸との比 ( $r_2 / r_1$ ) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿的环境下では特にクリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 ( $r_3 / r_2$ ) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 ( $r_3 / r_2$ ) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘状形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

#### 【0053】

また、本発明に係わるトナー中の結着樹脂は特にポリエステルレジン及び又はウレア基などで変性されたポリエステルなどの使用により低温定着性やカラートナーの透明性が確保できる。さらに十分な離型性を得るためワックスを微分散かつ定着時に離型剤がすみやかにトナー粒子中より溶出させるため離型剤分散粒子が粒子表面近傍に存在した粒子構造をとることで十分な離型性を確保が可能となった。

#### 【0054】

具体的には、トナー内部の離型剤の分散径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である粒子が70個数%以上を占め、離型剤の存在はTEM観察上でトナー粒子の表面近傍に分散しているトナーによって、定着時に高離型性が得られる。また、粉碎トナーでおこる表面に露出した離型剤が引き起こす数々の品質問題、例えばキャリアへのスペント、感光体へのフィルミング、帯電変動による現像剤品質劣化などを防ぐことを可能にした。

#### 【0055】

ワックスの分散は、通常の混合、攪拌装置を使用して行う。具体的には、離型剤を溶解させた原材料溶解液を溶解攪拌タンク等で攪拌した後、例えばアトライター、ボールミル、サンドミル、振動ミル等の粒状メディアを装備した装置により、湿式粉碎する。粒状メディアとしては、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が好ましく用いられる。

#### 【0056】

さらに、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散させてトナー粒子を得る方法においては、変性ポリエステル中の極性基部分が水と親和性を示してトナー表面に選択的に集まるため、離型剤粒子が表面に露出するのを妨げるという効果も発揮される。すなわち本発明のトナーは、離型剤が粒子内で微分散された状態で内包されており、フィルミングや帯電安定性の阻害などワックス分散径が大きいこと、あるいは表面近傍に存在したりすることによる悪影響がない。

#### 【0057】

すなわち本発明のトナーは、離型剤が粒子内で微分散された状態で内包されて

おり、離型剤や帯電安定性の阻害など離型剤分散径が大きいこと、あるいは表面に存在したりすることによる悪影響がない。

#### 【0058】

なお、本発明では、離型剤と同時に顔料を投入して分散させても良い。前記の攪拌装置により、着色剤の凝集を解き、着色剤の平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ 程度以下、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 程度以下になるまで、着色剤を分散させることができる。従って、カラートナーとした場合の光沢性、透明性にも優れ、鮮明で色再現に優れた画像を得ることができる。

#### 【0059】

本発明においては、離型剤の最大方向の粒径をもって離型剤分散径とした。具体的には、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約 $100\text{nm}$ に超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率 $10000$ 倍で観察を行い、写真撮影し、この写真を画像評価することにより、離型剤の分散状態を観察し分散径を測定した。

#### 【0060】

本発明のトナー中に存在する離型剤分散径の分布は $0.1\sim 3\mu\text{m}$ の粒子が $80$ 個数%以上、より好ましくは $1\sim 2\mu\text{m}$ の粒子が $70$ 個数%以上である。 $0.1\mu\text{m}$ 未満の小さい粒子が多いと、十分な離型性を発現できない。また、 $3\mu\text{m}$ を越える大きい粒子が多いと、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。

#### 【0061】

なお、用いられる離型剤としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘ

ネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど) ; ポリアルカノールエステル (トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど) ; ポリアルカン酸アミド (エチレンジアミンジベヘニルアミドなど) ; ポリアルキルアミド (トリメリット酸トリステアリルアミドなど) ; およびジアルキルケトン (ジステアリルケトンなど) などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

#### 【0062】

また、本発明のトナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $80^{\circ}\text{C}$  で  $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa) の範囲にあり、且つ  $180^{\circ}\text{C}$  で貯蔵弾性率  $G'$  が  $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  (Pa) の範囲にあり、 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  の範囲において損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) の最大値が  $1.5 \sim 8.0$  である粘弾性特性を示す乾式トナーはベルト定着において従来目的を達成することができなかった OHP での透明性を維持しつつベルト方式での十分な離型性の確保を可能とした。この理由を本発明者らは以下のように考えている。

#### 【0063】

つまりローラー定着やベルト定着における紙への定着はトナーの定着実効温度はサーモラベル等で観察すると  $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$  付近で開始していると推定される。トナーの定着実行温度からトナーのベルト定着時の溶融温度-溶融粘度を本トナーで検討した結果、トナー定着と粘弾性の関係は粘弾性であらわすと、該トナーの貯蔵弾性率  $G'$  が  $80^{\circ}\text{C}$  で  $5.5 \times 10^7$  (Pa) 以下でなければ弾性率が高く定着がおきにくい。またこの粘弾性領域で定着がスムーズに起るのはバインダーのポリエステルレジンがペーパーとの親和性が良いからでベルト定着ではローラー定着と異なりベルト定着は定着圧が低いので定着やホットオフセット、カラートナーの光沢性を満足させるためには、バインダーの熱特性設計と粒子構造制御が必要となり本発明のトナー構成粒子が性能を発揮する。

#### 【0064】

ベルト定着器での条件は、

ベルト張力:  $1.5 \text{ kg/片}$ 、



ベルト速度: 170 mm/sec、

定着ニップ幅: 10 mm、

定着ローラー: (ローラー径:  $\Phi 38$  mm、表面材質と硬度:

シリコン発砲体で約 30 度 (アスカ C 硬度))

加圧ローラー: (ローラー径:  $\Phi 50$  mm、表面材質と硬度:

PFA チューブ + シリコンゴム厚み 1 mm で約 75 度

(アスカ C 硬度)、芯金径:  $\Phi 48$  mm (鉄、肉厚 1 mm))

加熱ローラー: (ローラー径:  $\Phi 30$  mm、(アルミ、肉厚 2 mm))

定着ベルト: (ベルト径:  $\Phi 60$  mm、基体: 約 40  $\mu$ m 厚のニッケル、離

型層: 約 150  $\mu$ m のシリコンゴム、ベルト幅 310 mm)

であり、80℃で、 $5.5 \times 10^5$  (Pa) 以下の場合には定着性は問題ないが保存性で満足しなくなる。

一方、180℃で貯蔵弾性率  $G'$  が  $5.0 \times 10^2$  以下の場合にはホットオフセットに必要なバインダーの弾性が得られない。 $1.0 \times 10^4$  (Pa) 以上の場合にはホットオフセット性は十分満足するが弾性が高すぎるので低温定着性が高い温度となる。また定着圧の低いベルト定着ではカラートナーの光沢性を満足させるためにはトナーが定着開始してから十分バインダーの粘性が高くなければ十分な光沢が得られない。

#### 【0065】

定着においては定着の開始する 80～130℃で十分な粘性を得る必要があり粘弾性特性の  $\tan \delta$  (損失弾性率  $G''$  と貯蔵弾性率の比:  $\tan \delta = G'' / G'$ ) で知ることができる。その値は実験結果より 1.5～8.0 が光沢性が満足する結果であった。1.5 未満の場合は光沢性が得られない。8.0 を越える場合は光沢性は満足するがホットオフセットが満足されない。

#### 【0066】

本発明のトナーがホットオフセットや光沢性に対し効果がある理由として考えられるのは、この顔料分散性や離型剤の分散性が 80℃において比較的低い温度で溶融が開始しても 150℃から 180℃にかけて  $G'$  が低下せずベルト定着に

においてトナーバインダーの凝集力が下がらず離型性が保たれると考えられる。

#### 【0067】

粘弾性測定方法はHAAKE製 Rheo Stress RS50を用いて20mmの平行プレートにサンプル1gを固定し、周波数1Hz、温度70～210℃、昇温速度3℃/Minで測定する。

#### 【0068】

また、用いられる離型剤の融点が60～120℃であり、離型剤を1～20wt%含有させることで、定着時にトナー表面から必要量の離型剤が染み出して、十分な耐オフセットが得られる。

#### 【0069】

トナーに用いられる結着樹脂の酸価は、1～50mg KOH（特に好ましくは5～30mg KOH）であることが好ましい。T<sub>g</sub>は40～65℃、好ましくは45～60℃である。その数平均分子量M<sub>n</sub>は2500～50000、好ましくは2500～30000である。その重量平均分子量M<sub>w</sub>は5000～10万、好ましくは1万～5万である。

#### 【0070】

本発明のトナーは、トナーが有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することにより得られたものであることにより、本発明の粒径、形状を達成することが可能となって、定着性を改善出来て、さらに、定着時のオフセット性を改良することができる。

特に、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散させてトナー粒子を得る方法においては、変性ポリエステル中の極性基部分が水と親和性を示してトナー表面に選択的に集まるため、離型剤粒子が表面に露出するのを妨げるという効果も発揮される。すなわち本発明のトナーは、ワックスが粒子内で微分散された状態で内包されており、フィルミングや帯電安定性の阻害など離型剤分散径が大きいこと、あるいは表面近傍に存在したりすることによる悪影響

がない。

#### 【0 0 7 1】

本発明のトナーは着色剤が一般には含有され、この着色剤が均一に分散した前記トナーを得るには、トナーの製造条件に工夫を講ずることが必要であり、従来の製造条件では、前記した如き高品質のトナーを得ることはできない。

本発明の場合、前記高品質トナーを得るには、プレポリマー、着色剤及び離型剤を含む油性分散液を形成させるに際し、該着色剤を粉砕する工程（湿式粉砕工程）を採用することが必要である。この場合の湿式粉砕工程を実施するための湿式粉砕装置としては、液体中で着色剤に衝撃力を与えて微粉砕し得る装置であればよく、任意のものをを用いることができる。このようなものとしては、従来公知の各種の湿式粉砕装置、例えば、ボールミルやビーズミル等が挙げられる。

前記湿式粉砕工程において、その温度は5～20℃、好ましくは15～20℃である。

前記湿式粉砕条件を調節することにより、トナー粒子中に含まれる着色剤の分散粒径及び粒度分布を前記範囲にコントロールすることができる。前記湿式粉砕工程は、必要に応じ、反応後の分散液に対しても適用することができる。

#### 【0 0 7 2】

トナーの平均粒径及び粒度分布は、カーコールターカウンター法により測定される。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターT A - IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）があげられる。本発明においてはコールターカウンターT A - II型を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研社製）と、P C 9 8 0 1 パーソナルコンピュータ（N E C 製）とを接続し測定した。

#### 【0 0 7 3】

（トナーの重量平均粒径及び個数平均粒径の測定法）

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて形成した約1%NaCl水溶液である。例えば、I S O T O N - II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を

2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして 1 0 0  $\mu$  m アパーチャーを用いて、トナー粒子の体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

チャンネルとしては、2 . 0 0 ~ 2 . 5 2  $\mu$  m 未満；2 . 5 2 ~ 3 . 1 7  $\mu$  m 未満；3 . 1 7 ~ 4 . 0 0  $\mu$  m 未満；4 . 0 0 ~ 5 . 0 4  $\mu$  m 未満；5 . 0 4 ~ 6 . 3 5  $\mu$  m 未満；6 . 3 5 ~ 8 . 0 0  $\mu$  m 未満；8 . 0 0 ~ 1 0 . 0 8  $\mu$  m 未満；1 0 . 0 8 ~ 1 2 . 7 0  $\mu$  m 未満；1 2 . 7 0 ~ 1 6 . 0 0  $\mu$  m 未満；1 6 . 0 0 ~ 2 0 . 2 0  $\mu$  m 未満；2 0 . 2 0 ~ 2 5 . 4 0  $\mu$  m 未満；2 5 . 4 0 ~ 3 2 . 0 0  $\mu$  m 未満；3 2 . 0 0 ~ 4 0 . 3 0  $\mu$  m 未満の 1 3 チャンネルを使用し、粒径 2 . 0 0  $\mu$  m 以上乃至 4 0 . 3 0  $\mu$  m 未満の粒子を対象とする。本発明のトナーに係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径 ( $D_v$ ) と、その個数分布から求めた個数平均粒径 ( $D_n$ ) により、その比  $D_v / D_n$  を求めた。

#### 【0 0 7 4】

(形状係数  $S F - 1$  の測定法)

本発明において、形状係数を示す  $S F - 1$  とは、例えば日立製作所製  $F E - S E M (S - 8 0 0)$  を用い倍率 5 0 0 倍に拡大したトナー像を 1 0 0 個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置 ( $L u z e x I I I$ ) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数  $S F - 1$  と定義する。

$$S F - 1 = \{ (M \times L N G)^2 / A R E A \} \times (1 0 0 \pi / 4)$$

〔式中、 $M \times L N G$  はトナー粒子の絶対最大長を示し、 $A R E A$  はトナー粒子の投影面積を示す。〕

形状係数  $S F - 1$  は、トナー粒子の丸さの度合を示している。

溶融混練-粉碎法で生成されるトナー粒子は、不定形であり、通常、トナー粒子の形状係数  $S F - 1$  は、1 5 0 を越えている。

#### 【0 0 7 5】

(紡錘形状の長軸  $r_1$ 、短軸  $r_2$ 、厚さ  $r_3$  の測定法)

図 2 に示すように、 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  は、走査型電子顕微鏡 ( $S E M$ ) で、視

野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定した。

#### 【0076】

(バインダー樹脂成分の分子量分布の測定法)

本発明によるトナー中に含まれるバインダー樹脂成分の分子量分布は、GPCにより以下のようにして測定される。

40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラム溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200 $\mu$ l注入して測定操作を行う。

試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co.あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^2$ 、 $4 \times 10^2$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

#### 【0077】

本発明のトナーを製造する方法は、①トナーの構成材料を熔融混練後、粉碎、分級する方法、②水系媒体中で着色剤及び連鎖移動剤を含有するラジカル重合性単量体組成物を懸濁重合する方法、③連鎖移動剤を含有するラジカル重合性単量体組成物を水系媒体中で水溶性重合開始剤を使用し乳化重合あるいはエマルジョン重合し、得られた樹脂粒子を水系媒体中で融着させる方法などが挙げられるが、特に、④有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から溶媒を除去することによりトナーを得る方法が本発明の目的を達成する上で好ましい。

#### 【0078】

この場合、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーは、ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (PIC) と反応させることによって得ることができる。この場合、ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

#### 【0079】

前記ポリオール (PO) としては、ジオール (DIO) および3価以上のポリオール (TO) が挙げられ、(DIO) 単独、または (DIO) と少量の (TO) の混合物が好ましい。

#### 【0080】

ジオール (DIO) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。

#### 【0081】

3価以上のポリオール (TO) としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪

族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0082】

ポリカルボン酸（PC）としては、ジカルボン酸（DIC）および3価以上のポリカルボン酸（TC）が挙げられ、DIC単独、およびDICと少量のTCとの混合物が好ましい。

#### 【0083】

ジカルボン酸（DIC）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

#### 【0084】

3価以上のポリカルボン酸（TC）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオールと反応させてもよい。

#### 【0085】

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常 $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。

#### 【0086】

ポリイソシアネート（PIC）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジ

イソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラメチルキシレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

#### 【0087】

イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーを得る場合、ポリイソシアネート (PIC) と活性水素基を有するポリエステル系樹脂 (PE) との比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] との当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1.2 / 1、さらに好ましくは 2.5 / 1 ~ 1.5 / 1 である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0088】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (PIC) 構成成分の含有量は、通常 0.5 ~ 40 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量% である。0.5 重量% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量% を超えると低温定着性が悪化する。

#### 【0089】

イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマー (A) 中の 1 分子当たり含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1.5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1.8 ~ 2.5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、得られるウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0090】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) からは、これ



にアミン類 (B) を反応させることにより、ウレア変性ポリエステル系樹脂 (UMPE) を得ることができる。このものは、トナーバインダーとしてすぐれた効果を示す。

#### 【0091】

アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。

#### 【0092】

ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。

3価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアミンなどが挙げられる。

アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。

これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

#### 【0093】

さらに、プレポリマーAとアミンBとを反応させる場合、必要により伸長停止剤を用いてポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、活性水素含有基を有しないモノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。その添加量は、生成するウレア変性ポリエステルに所望する分子量との関係で適宜選定される。

#### 【0094】

アミン（B）とイソシアネート基を有するプレポリマー（A）との比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、アミン（B）中のアミノ基  $[\text{NH}_x]$ （ $x$ は1～2の数を示す）の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  が2を超えたり  $1/2$  未満では、ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0095】

本発明においては、水系媒体中でイソシアネート基含有プレポリマーAとアミンBとを反応させる際に、該水系媒体中には、必要に応じ、アミンと非反応性のポリエステル系樹脂Dを存在させることができる。このポリエステル系樹脂Dにおいて、その  $T_g$  は  $35 \sim 65^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $45 \sim 60^\circ\text{C}$  であり、その  $M_n$  は  $2000 \sim 10000$ 、好ましくは  $2500 \sim 8000$  である。このポリエステル系樹脂Dとしては、ウレア変性ポリエステル（UMPE）を用いることができるが、このポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有しているもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常  $100/0 \sim 10/90$  であり、好ましくは  $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$  である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0096】

ウレア変性ポリエステル（UMPE）は、ワンショット法などの公知の方法により製造される。ウレア変性ポリエステル（UMPE）の重量平均分子量は、通

常 1 万以上、好ましくは 2 万～50 万、さらに好ましくは 3 万～10 万である。  
1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0097】

本発明においては、必要に応じて用いる前記ウレア結合で変性されたポリエステル系樹脂 (UMPE) は単独使用だけでなく、このものと共に、変性されていないポリエステル系樹脂 (PE) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(PE) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、(UMPE) の単独使用の場合よりも好ましい。

#### 【0098】

(PE) としては、前記 (UMPE) のポリエステル成分と同様なポリオール (PO) とポリカルボン酸 (PC) との重縮合物などが挙げられ、好ましい PE の分子量は (UMPE) の場合と同様である。また、(PE) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

#### 【0099】

(UMPE) と (PE) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(UMPE) のポリエステル成分と (PE) は類似の組成が好ましい。(PE) を含有させる場合の (UMPE) と (PE) の重量比は、通常 5/95～80/20、好ましくは 5/95～30/70、さらに好ましくは 5/95～25/75、特に好ましくは 7/93～20/80 である。(UMPE) の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

#### 【0100】

(PE) の水酸基価は 5 以上であることが好ましい。(PE) の酸価 (mg KOH/g) は通常 1～30、好ましくは 5～20 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには紙への定着時紙とトナーの親和性がよく、低温定着性が向上する。しかし、酸価が 30 を超えると帯電の安定性特に環境変動に対し悪化傾向がある。プレポリマー A とアミン B との重付加反応においては酸価がふれると造粒工程でのぶれにつながり乳化における制御がむずかしくなる。

## 【0101】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂のガラス転移点（T<sub>g</sub>）は通常45～65℃、好ましくは45～60℃である。45℃未満では耐熱性が悪化し65℃を超えると低温定着性が不十分となる。

## 【0102】

本発明で用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロムバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチル

バイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

### 【0103】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性または未変性ポリエステル樹脂の他に、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワック

スなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0 1 0 4】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0 1 0 5】

本発明のトナーに対しては、トナーバインダー、着色剤とともに離型剤（ワックス）を含有させることもできる。

ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1，18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

#### 【0 1 0 6】

本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは

耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

#### 【0107】

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0108】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法等によって決定され

るもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂10重量部に対して、0.1~10重量部の範囲、好ましくは、0.2~5重量部の範囲で用いられる。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

#### 【0109】

本発明で得られたトナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するために外添剤が加えるのが好ましい。外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~5重量%であることが好ましく、特に0.01~2.0重量%であることが好ましい。

#### 【0110】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

#### 【0111】

この他、外添剤としては高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【0112】



このような外添剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

#### 【0113】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 $\mu$ mのものが好ましい。

#### 【0114】

次に、本発明のトナーの製造法について詳述する。

本発明のトナーを製造するには、先ず、油性分散液調製工程において、有機溶媒中に、イソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAが溶解し、着色剤が分散し、離型剤が溶解ないし分散している油性分散液を調製する。

この油性分散液体は、それに含まれている着色剤を微粉碎し、均一分散させるために、これを、湿式粉碎工程において、湿式粉碎装置を用いて粉碎処理する。この場合、その粉碎処理時間は30～120分程度である。

#### 【0115】

次に、前記のようにして得られた油性分散液は、これを、分散（乳化）工程において、水系媒体に無機微粒子及び／又はポリマー微粒子の存在下で分散（乳化）させて水中油型の分散液（乳化液）を形成させるとともに、この分散液中でそれに含まれるイソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAを、反応工程において、アミンBと反応させてウレア結合を有するウレア変性ポリエステル系樹脂Cを生成させる。

#### 【0116】

前記有機溶媒としては、ポリエステル系樹脂を溶解し、水に不溶であるか難溶

もしくは微溶のものが用いられる。その沸点は、通常、60～150℃、好ましくは70～120℃である。このようなものとしては、例えば、酢酸エチルや、メチルエチルケトン等が挙げられる。

#### 【0117】

本発明においては、着色剤としては、前記したマスターバッチ着色剤粒子を用いることが好ましく、これによって、着色剤の均一分散を効率良く行うことができる。

本発明においては、有機溶媒には、補助成分として、アミンに対して非反応性のポリエステル系樹脂Dを溶解させるのが好ましい。また、このポリエステル系樹脂Dは、水系媒体に分散させることもできる。

#### 【0118】

本発明において、油性分散液を水系媒体中に分散させる場合、その分散装置としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高压ジェット式、超音波などの公知の分散機が適用できる。分散粒子の粒径を2～20 $\mu$ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、分散液の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0119】

油性分散液中に含まれるプレポリマーA、着色剤、離型剤及びポリエステル系樹脂D等のトナー固形物100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー固形物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

湿式粉碎処理した油性液体をその処理後水系媒体中に分散させるまでの時間は

、できるだけ短時間であることが好ましい。

#### 【0120】

本発明で用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

#### 【0121】

トナー固形物を含む油性相を水が含まれる液体（水系媒体）に乳化、分散するためには、分散剤として、各種の界面活性剤（乳化剤）を用いることができるが、このようなものとしては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0122】

また、本発明では、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸グルタミン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフ

ルオロアルキルカルボン酸 (C7～C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4～C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6～C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

### 【0123】

商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友3M社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

### 【0124】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友3M社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

### 【0125】

水系媒体中に存在させる無機微粒子としては、水に不溶ないし難溶の従来公知の各種の無機化合物が用いられる。このようなものとしては、リン酸三カルシウ

ム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなどが挙げられる。

水系媒体中に存在させるポリマー微粒子としては、水に不溶ないし難溶性の従来公知の各種のものが用いられる。このようなものとしては、炭化水素系樹脂、含フッ素系樹脂、シリコン系樹脂等の疎水性高分子の微粒子が挙げられる。

#### 【0126】

前記微粒子の粒径は、通常、トナーの粒径よりも小さくなり、粒径均一性の観点から、粒径比〔微粒子の体積平均粒径〕／〔トナーの体積平均粒径〕の値が0.001～0.3の範囲であるのが好ましい。かかる粒径比が、0.3より大きいと微粒子がトナーの表面に効率よく吸着しないため、得られるトナーの粒度分布が広くなる傾向がある。

微粒子の体積平均粒径は、所望の粒径のトナーを得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。例えば、体積平均粒子径5 $\mu$ mのトナーを得たい場合には、好ましくは0.0025～1.5 $\mu$ m、特に好ましくは0.005～1.0 $\mu$ mの範囲、10 $\mu$ mのトナーを得た場合には、好ましくは0.005～3 $\mu$ m、特に好ましくは0.05～2 $\mu$ mである。

#### 【0127】

本発明では、水系媒体中には、分散安定剤として、水系媒体中で高分子系保護コロイドを形成する各種の親水性高分子物質を存在させることができる。このような高分子物質において、それを構成するモノマー成分を示すと、以下のものを示すことができる。

アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノ

メタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するビニルモノマー等。

#### 【0128】

本発明において好ましく用いることのできる他の高分子物質としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類が挙げられる。

#### 【0129】

本発明において、プレポリマーAとアミンBとの重付加反応後に得られた乳化分散液からそれに含まれる液状媒体を除去するためには、液状媒体除去工程において、系全体を徐々に昇温し、有機溶媒を蒸発除去する工程を含む方法を採用することができる。この有機溶媒の除去前の液攪拌の強さと有機溶媒の除去時間によりトナー円形度の制御が可能となる。ゆっくり脱溶媒することにより形状はより真球円形度で表わすと0.980以上になり攪拌を強く短時間に脱溶媒を行うことにより、凹凸状や不定形になり円形度で表わすと0.900~0.950になる。水系媒体中に乳化分散させさらに反応させた後の乳化液を脱液媒中に攪拌槽にて温度30~50℃の強い攪拌力で攪拌しながら脱液媒を行うことにより、

円形度の制御が可能で0.850～0.990の範囲の形状制御が可能となる。これは造粒中に含有される酢酸エチル等の有機溶媒が急激に除去されることにより体積収縮が起ったものと考えられる。

#### 【0130】

前記液状媒体の除去は、乳化分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成するとともに、水系分散剤を蒸発除去する方法を採用することも可能である。乳化分散液が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、好ましくは使用される最高沸点の液状媒体のその沸点以上の温度に加熱された各種気流が用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で高品質トナーが得られる。

反応後の分散液を、その反応後脱溶媒するまでの時間は、短時間であることが好ましいが、通常、25時間以内である。

#### 【0131】

なお、無機微粒子としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、そのリン酸カルシウム塩等の無機微粒子を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー粒子から無機微粒子を除去することができる。その他、酵素による分解操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、プレポリマーAとアミンBとの反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

#### 【0132】

さらに、反応後の分散液の粘度を低くするために、水系媒体中には、プレポリマーやウレア変性ポリエステルが可溶の溶剤を添加することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることがその除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸

エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0~300重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは25~70重量部である。溶剤を使用した場合は、プレポリマーAとアミンBとの反応後、常圧または減圧下にて加温してその溶剤を除去する。

#### 【0133】

プレポリマーAとアミンBとの反応時間は、プレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0134】

プレポリマーAとアミンBとの反応後の乳化分散液中のトナー粒子の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行うときには、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。この場合の分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

#### 【0135】

乾燥後のトナー粒子を、必要に応じての離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子などの異種粒子と混合して使用する場合、その混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって、トナー粒子表面でその異種粒子を固定化、融合化さ



せ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

### 【0 1 3 6】

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良い。この現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200  $\mu\text{m}$ 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また、必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1  $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーは、キャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

### 【0 1 3 7】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。なお、各実施例で用いたトナーを表 1 に示す。

### 【0 1 3 8】

#### 有機微粒子エマルションの合成

##### (製造例 1)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 6 8 3 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール R S - 3 0、三洋化成工業製） 1 1 部、スチレン 8 3 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 1 0 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転/分で 1 5 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 7 5 °C まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1 % 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部加え、7 5 °C で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。〔微粒子分散液 1〕を L A - 9 2 0 で測定した体積平均粒径は、1 0 5 nm であった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T g は 5 9 °C であり、重量平均分子量は 1 5 万であった。

### 【0 1 3 9】

#### 水相の調整（製造例 2）

水 9 9 0 部、〔微粒子分散液 1〕 9 9 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8 . 5 % 水溶液（エレミノール M O N - 7 : 三洋化成工業製） 3 5 部、酢酸エチル 7 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

### 【0 1 4 0】

## 低分子ポリエステルの合成（製造例 3）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で 1.8 時間反応し、〔低分子ポリエステル 1〕を得た。〔低分子ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2500、重量平均分子量 6700、ピーク分子量 5000、T<sub>g</sub> 43℃、酸価 25 であった。

## 【0141】

## 中間体ポリエステルの合成（製造例 4）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した〔中間体ポリエステル 1〕を得た。〔中間体ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、T<sub>g</sub> 55℃、酸価 0.5、水酸基価 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、〔中間体ポリエステル 1〕 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃ で 5 時間反応し、〔プレポリマー 1〕を得た。〔プレポリマー 1〕の遊離イソシアネート重量%は、1.53% であった。

## 【0142】

## ケチミンの合成（製造例 5）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃ で 5 時間反応を行い、〔ケチミン化合物 1〕を得た。〔ケチミン化合物 1〕のアミン価は 418 であった。

## 【0143】

## MB の合成（製造例 6）

水 1 2 0 0 部、カーボンブラック (P r i n t e x 3 5 デクサ製) [D B P 吸油量 = 4 2 m l / 1 0 0 m g、p H = 9. 5] 5 4 0 部、ポリエステル樹脂 1 2 0 0 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 1 5 0 °C で 3 0 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 1] を得た。

#### 【0 1 4 4】

油相の作成 (製造例 7)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 1] 3 7 8 部、カルナバワックス 1 1 0 部、C C A (サリチル酸金属亜鉛塩 E - 8 4 : オリエン化学工業) 2 2 部、酢酸エチル 9 4 7 部を仕込み、攪拌下 8 0 °C に昇温し、8 0 °C のまま 5 時間保持した後、1 時間で 3 0 °C に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 5 0 0 部、酢酸エチル 5 0 0 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

[原料溶解液 1] 1 3 2 4 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 k g / h r、ディスク周速度 6 m / 秒、0. 5 m m ジルコニアビーズを 8 0 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 6 5 % 酢酸エチル溶液 1 3 2 4 部を加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・ワックス分散液 1] を得た。この [顔料・ワックス分散液 1] の固形分濃度 (1 3 0 °C、3 0 分) は 5 0 % であった。

#### 【0 1 4 5】

[実施例 1]

[顔料・ワックス分散液 1] 7 4 9 部、[プレポリマー 1] を 1 1 5 部、[ケチミン化合物 1] 2. 9 部を容器に入れ、T K ホモミキサー (特殊機化製) で 5, 0 0 0 r p m で 1 分間混合した後、容器に [水相 1] 1 2 0 0 部を加え、T K ホモミキサーで、回転数 1 2, 5 0 0 r p m で 3 0 分間混合し [乳化スラリー 1] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、3 5 °C で 7 時間脱溶剤した後、4 5 °C で 4 時間熟成を行い、[分散スラリー 1] を得

た。

#### 【0146】

次いで、[分散スラリー1] 100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 $\mu$ mメッシュで篩い[トナー1]を得た。本トナーの体積平均粒径4.8 $\mu$ m、個数平均粒径3.9 $\mu$ mであった。

#### 【0147】

ついで、[トナー1] 100部に疎水性酸化チタン0.7部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーの作成を完了した。

#### 【0148】

有機微粒子エマルションの合成（製造例8）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部、スチレン80部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、チオグリコール酸ブチル12部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エ

ステルのナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 [微粒子分散液 2] を得た。 [微粒子分散液 2] を LA-920 で測定した体積平均粒径は、120 nm であった。 [微粒子分散液 2] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の Tg は 42℃ であり、重量平均分子量は 3 万であった。

#### 【0149】

##### 〔実施例 2〕

実施例 1 での [微粒子分散液 1] の代わりに [微粒子分散液 2] を使用した以外は実施例 1 と同様にして [トナー 2] を得た。

#### 【0150】

##### 有機微粒子エマルシンの合成 (製造例 9)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (エレミノール RS-30、三洋化成工業製) 11 部、スチレン 103 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 90 部、チオグリコール酸ブチル 12 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃ まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃ で 5 時間熟成してビニル系樹脂 (スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 [微粒子分散液 3] を得た。 [微粒子分散液 3] を LA-920 で測定した体積平均粒径は、110 nm であった。 [微粒子分散液 3] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の Tg は 78℃ であり、重量平均分子量は 2.5 万であった。

#### 【0151】

##### 〔実施例 3〕

実施例 1 での [微粒子分散液 1] の代わりに [微粒子分散液 3] を使用した以外は実施例 1 と同様にして [トナー 3] を得た。

#### 【0152】

##### 有機微粒子エマルシンの合成 (製造例 10)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチ

レンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11部、スチレン78部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル115部、チオグリコール酸ブチル2部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液4〕を得た。〔微粒子分散液4〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、115  $\mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液4〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT<sub>g</sub>は51℃であり、重量平均分子量は10万であった。

#### 【0153】

##### 〔実施例4〕

実施例1での〔微粒子分散液1〕の代わりに〔微粒子分散液4〕を使用し、外添加剤を疎水性酸化チタンの代わりに疎水性シリカを用いた以外は実施例1と同様にして〔トナー4〕を得た。

#### 【0154】

##### 有機微粒子エマルジョンの合成（製造例11）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11部、スチレン68部、メタクリル酸93部、アクリル酸ブチル115部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液5〕を得た。〔微粒子分散液5〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、90 nmであった。〔微粒子分散液5〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT<sub>g</sub>は56℃であり、重量平均分子量は1

5万であった。

#### 【0155】

油相の作成（製造例7-2）

製造例7においてCCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）22部を使用しない以外は、製造例7と同様に作成し、[原料溶解液2]を得た。

[原料溶解液2] 1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/h、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・ワックス分散液2]を得た。この[顔料・ワックス分散液2]の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

#### 【0156】

〔実施例5〕

実施例1での[微粒子分散液1]の代わりに[微粒子分散液5]を使用し、[顔料・ワックス分散液1]の代わりに[顔料・ワックス分散液2]を用いた以外は実施例1と同様にして、[トナー5]を得た。

また、本トナー100部に対して、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）を0.5重量部をヘンシェルミキサーを用いて1000rpmで混合した後、Q型ミキサー（三井金属工業製）で6000rpmで混合し、トナーの表面にCCAを固着させた。

外添加剤を疎水性酸化チタンの代わりに疎水性シリカを用いた以外は実施例1と同様にして[トナー5]の作成を完了した。

#### 【0157】

乳化スラリーの作成（製造例12）

[顔料・ワックス分散液1] 753部、[プレポリマー1] 154部、[ケチミン化合物1] 3.8部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホ



モミキサーで、回転数 1 3, 0 0 0 r p m で 2 0 分間混合し [乳化スラリー 6] を得た。

#### 【0 1 5 8】

##### 〔実施例 6〕

実施例 1 での [乳化スラリー 2] の代わりに [乳化スラリー 6] を使用した以外は実施例 1 と同様にして [トナー 6] を得た。また、脱溶剤の途中の段階で、TK ホモミキサーにサンプルを移し、回転数 1 2, 5 0 0 r p m で 4 0 分間攪拌しトナーを異形化した。

#### 【0 1 5 9】

##### 低分子ポリエステルの合成 (製造例 1 3)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 1 9 6 部、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 5 5 3 部、テレフタル酸 2 1 0 部、アジピン酸 7 9 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 ℃ で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mm H g の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 2 6 部を入れ、1 8 0 ℃、常圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 2] を得た。

[低分子ポリエステル 2] は、数平均分子量 2 4 0 0、重量平均分子量 6 2 0 0、ピーク分子量 5 2 0 0、T g 4 3 ℃、酸価 1 5 であった。

#### 【0 1 6 0】

##### 〔実施例 7〕

実施例 5 での [低分子ポリエステル 1] の代わりに [低分子ポリエステル 2] を使用した以外は実施例 5 と同様にして [トナー 7] を得た。また、脱溶剤の途中の段階で、TK ホモミキサーにサンプルを移し、回転数 1 3, 0 0 0 r p m で 3 0 分間攪拌しトナーを異形化し、紡錘形状のトナーを得た。

#### 【0 1 6 1】

##### 水相の調整 (製造例 1 4)

水 9 9 0 部、[微粒子分散液 1] 6 2 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8. 5 % 水溶液 (エレミノール MON-7: 三洋化成工業製) 3 7 部、酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水

相 6] とする。

【0162】

[比較例 1]

実施例 1 での [水相 1] の代わりに [水相 6] を使用した以外は実施例 1 と同様にして [トナー 8] を得た。

【0163】

水相の調整 (製造例 15)

水 990 部、[微粒子分散液 1] 7.7 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液 (エレミノール MON-7: 三洋化成工業製) 3.7 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水相 7] とする。

【0164】

[比較例 2]

実施例 1 での [水相 1] の代わりに [水相 7] を使用した以外は実施例 1 と同様にして [トナー 9] を得た。

【0165】

有機微粒子エマルションの合成 (製造例 16)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (エレミノール RS-30: 三洋化成工業製) 1.1 部・スチレン 13.8 部、メタクリル酸 13.8 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃ まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部を加え、75℃ で 5 時間熟成してビニル系樹脂 (スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 [微粒子分散液 6] を得た。

[微粒子分散液 6] を LA-920 で測定した体積平均粒径は、140 nm であった。[微粒子分散液 6] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T<sub>g</sub> は 152℃ であり、重量平均分子量は 40 万であった。

【0166】

## 〔比較例 3〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 6〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 10〕を得た。また、脱溶剤の途中の段階で、TK ホモミキサーにサンプルを移し、回転数 13,000 rpm で 30 分間攪拌しトナーを異形化した。

## 【0167】

有機微粒子エマルジョンの合成（製造例 17）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 63 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 130 部、チオグリコール酸ブチル 12 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 7〕を得た。

## 【0168】

〔微粒子分散液 7〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、130 nm であった。〔微粒子分散液 7〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T<sub>g</sub> は 30℃であり、重量平均分子量は 5 千であった。

## 【0169】

## 〔比較例 4〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 7〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 11〕を得た。

得られたトナー 100 部に疎水性シリカ 0.7 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表 1 に示した。

## 【0170】

## 〔比較例 5〕

結着樹脂 1（ポリエステル樹脂：THF 不溶分 0 wt %）

80 部

## 結着樹脂 2

(ウレア変性ポリエステル樹脂: THF不溶分 10 wt %)	20部
ワックス (カルナウバワックス)	5部
帯電制御剤 (サリチル酸金属亜鉛塩 ボントロン E-84: オリエント化学工業製)	2部
着色剤 カーボンブラック (Printex 35: デクサ製)	10部

上記の材料をブレンダーで充分混合したのち、110～120℃に加熱した2本ロールによって熔融混練した。混練り物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いてトナー粒子を得た。本トナーを、表面改質装置 (サーフェーシングシステム装置: 日本ニューマチック工業製) により球形化処理を行った。

更に、本トナー粒子100部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.7部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、トナー12を得た。

## 【0171】

なお、THF不溶分測定方法は次の通りである。

樹脂又はトナー約1.0g (A) を精評する。

これにTF T約50gを加えて攪拌溶解し次に遠心分離で分け20℃で24時間静置する。これを、ガラスフィルターを用いて不溶解分を分離する。

このろ液の溶剤分を真空乾燥し樹脂分のみ残査量 (B) を計測する。この残査量がTHF溶解分である。

THF不溶解分 (%) は下記式より求める。

$$\text{THF不溶解分 (\%)} = (A - B) / A$$

## 【0172】

前記のようにして得られた物性値については表1に示した。

また、トナー5重量%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が40μmの銅-亜鉛フェライトキャリア95重量%からなる現像剤を調製し、毎分A4サイズ of 用紙を45枚印刷できるリコー製imagio Neo 450を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、表2に示した。

## 【0173】

## [品質特性の測定方法]

また、品質特性測定は以下の通りに行なった。なお、以下①～③の特性評価は、図1に示すベルト定着を以下の条件にて実施した。

ベルト張力：1.5 kg/片、

ベルト速度：170 mm/sec、

定着ニップ幅：10 mm、

定着ローラー：（ローラー径：Φ38 mm、表面材質と硬度：シリコン発砲体で約30度（アスカーC硬度））

加圧ローラー：（ローラー径：Φ50 mm、表面材質と硬度：PFAチューブ＋シリコンゴム厚み1 mmで約75度（アスカーC硬度）、  
芯金径：Φ48 mm（鉄、肉厚1 mm））

加熱ローラー：（ローラー径：Φ30 mm、（アルミ、肉厚2 mm））

定着ベルト：（ベルト径：Φ60 mm、基体：約40 μm厚のニッケル、  
離型層：約150 μmのシリコンゴム、ベルト幅310 mm）

## 【0174】

## ① 定着下限温度

上記ベルト定着器を備えた装置を用い、画像はリコー製カラー複写機プリテール550を用い、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

## 【0175】

## ② オフセット未発生温度範囲

リコー製カラー複写機プリテール550を用いて、転写紙（リコー製タイプ6000-70W）に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色及び中間色として、レッド、ブルー、グリーンから成るベタ画像を単色で、 $1.0 \pm 0.1$  mg/cm<sup>2</sup>のトナーが現像される様に調整を行ない、図1に示したベルト定着装置（前記記載条件のもの）にて、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、オフセットの発生しない温度を測定した。

## 【0176】

## ③ 光沢度

上記単色画像サンプルにおいて、定着ベルト表面温度が 1 6 0 ℃ の時のサンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターにより、入射角度 6 0 ° により計測した。この光沢度は、値の高い程、光沢感が出る。フルカラーのコピー画像としては、適度な光沢が好まれ、1 0 ～ 3 0 % 程度が好ましい。

【 0 1 7 7 】

【表 1】

	トナーの特性・構成										備考 工法
	体積平均 粒径 $\mu\text{m}$	個数平均 粒径 $\mu\text{m}$	体積平均粒径 /個数平均粒径	SF-1	SF-1が160 以上の割合 (%)	SF-1が150 以上の割合 (%)	離型剤の 分散径 $\mu\text{m}$	離型剤の 分散	G' (80°C)	G' (180°C)	Tan $\delta$ の 最大値 (80~130°C)
実施例1	4.8	3.9		107	1.2	4.3	88	表面近傍に 集中	1.2×106	2.1×103	3.5
実施例2	5.8	4.8		118	1.5	6.2	95	表面近傍に 集中	1.3×106	2.2×103	3.6
実施例3	6.8	6.3		125	1.5	7.7	94	表面近傍に 集中	1.4×106	2.3×103	4
実施例4	6.3	5.3		130	3.5	8.8	88	表面近傍に 集中	1.1×106	2.1×103	3.2
実施例5	3.5	3.0		116	0.4	3.2	96	表面近傍に 集中	6.5×105	6.7×102	7.3
実施例6	5.3	4.5		139	4.8	10.5	95	表面近傍に 集中	4.5×106	3.3×103	2.2
実施例7	3.9	3.4		155	8.7	28.5	76	表面近傍に 集中	5.8×107	7.8×103	1.9
比較例1	7.2	5.9		125	2.2	5.5	85	トナー内部で 均一	1.1×106	2.5×103	3.1
比較例2	5.7	4.3		118	1.9	8.8	88	トナー内部で 均一	1.3×106	2.1×103	2.8
比較例3	6.2	5.2		165	54.9	82.3	77	トナー内部に 集中	1.0×106	2.0×103	4.5
比較例4	2.8	2.3		125	3.5	9.0	75	表面から露 出	6.2×105	6.1×102	6.6
比較例5	6.5	4.8		120	3.2	7.8	65	表面から露 出	5.8×107	7.8×103	5.1

【0178】

【表 2】

	品質特性評価結果			総合判定
	定着下限温度	Hotオフセット発生温度	光沢度	
	℃	℃	%	
実施例1	120	220以上	22	○
実施例2	120	220以上	25	○
実施例3	115	220以上	26	○
実施例4	120	220以上	20	○
実施例5	110	220以上	27	○
実施例6	120	220以上	21	○
実施例7	125	220以上	18	○
比較例1	140	200	7	×
比較例2	140	200	6	×
比較例3	145	195	4	×
比較例4	155	220以上	3	×
比較例5	145	220以上	5	×

【0179】

## 【発明の効果】

(1) 請求項 1、16 の発明によれば、発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着方法を用いた画像形成方法において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させずに使用され、トナーには少なくとも結着樹脂及び離型剤を主成分とし、重量平均粒径が  $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布が  $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  ( $D_v$ ：重量平均粒径、 $D_n$ ：個数平均粒径)、形状係数  $S F - 1$  の平均値が  $100 \sim 150$ 、かつ  $S F - 1$  が  $160$  以上のトナー粒子が  $10$  個数%以下であるトナーを使用することにより、低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。



## 【0180】

(2) 請求項 2、17 の発明によれば、更に重量平均粒径が、 $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$  であるトナーを用いることにより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0181】

(3) 請求項 3、18 の発明によれば、更に粒径分布が、 $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$  ( $D_v$ : 重量平均粒径、 $D_n$ : 個数平均粒径) であるトナーはより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0182】

(4) 請求項 4、19 の発明によれば、更に形状係数  $S_F - 1$  の平均値が  $100 \sim 130$  であるトナーを用いることにより低温定着性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0183】

(5) 請求項 5、20 の発明によれば、更に形状係数  $S_F - 1$  が  $150$  以上のトナー粒子が  $10$  個数%以下であるトナーを用いることにより低温定着性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0184】

(6) 請求項 6、7、21、22 の発明によれば、更に紡錘形状のトナーを用いることにより、ドット再現性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0185】

(7) 請求項 8、23 の発明によれば、更に離型剤の融点が  $60 \sim 120^\circ\text{C}$  であり、離型剤を  $1 \sim 20 \text{ wt} \%$  含有させたトナーを用いることにより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0186】

(8) 請求項 9、24 の発明によれば、更にトナー内部の離型剤の分散径が  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  である粒子が  $80$  個数%以上を占め、離型剤の存在は TEM 観察上で粒子表面近傍に分散しているトナーを用いることにより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

## 【0187】

(9) 請求項10、25の発明によれば、更にトナーの貯蔵弾性率 $G'$ が $80^{\circ}\text{C}$ で $5.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^7$  (Pa)の範囲にあり、且つ $180^{\circ}\text{C}$ で貯蔵弾性率 $G'$ が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$  (Pa)の範囲にあり、 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲において損失弾性率 $G''$ と貯蔵弾性率の比 ( $\tan \delta = G'' / G'$ ) の最大値が $1.5 \sim 8.0$ である粘弾性特性を示すトナーを用いることにより高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

#### 【0188】

(10) 請求項11、26の発明によれば、さらに結着樹脂の酸価が $1 \sim 50$  mg KOHであるトナーを用いることにより低温定着性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

#### 【0189】

(11) 請求項12、27の発明によれば、結着樹脂のガラス転移点が $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ であるトナーを用いることにより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

#### 【0190】

(12) 請求項13、28の発明によれば、更に結着樹脂に含有されるTHF不溶解分が $1 \sim 20\%$ であるトナーを用いることにより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

#### 【0191】

(13) 請求項14、29の発明によれば、更にトナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量 $2500 \sim 10000$ の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が $2500 \sim 5000$ の範囲にあるトナーを用いることにより低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

#### 【0192】

(14) 請求項15、30の発明によれば、更にトナーが有機溶媒中にイソシアネート基を有するポリエステル系樹脂から成るプレポリマー、該プレポリマーと伸長または架橋する化合物、およびトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を水系媒体中で架橋反応及び／又は伸長反応させ、得られた分散液から

溶媒を除去することにより得られたものであることにより、低温定着性と高離型性を満足した画像形成方法、装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ベルト定着の一例の模式図である。

【図 2】

紡錘形状トナーを説明するための図である。

【符号の説明】

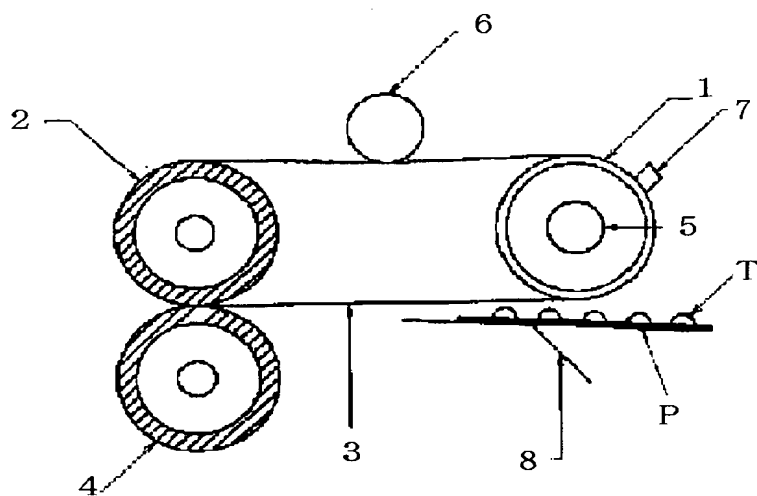
(図 1)

ベルト定着の模式図の一例

- 1 加熱ローラー
- 2 定着ローラー
- 3 定着ベルト
- 4 加圧ローラー
- 5 加熱源
- 6 オイル塗布ローラー
- 7 温度センサー
- 8 ガイド
- P 転写紙
- T トナー

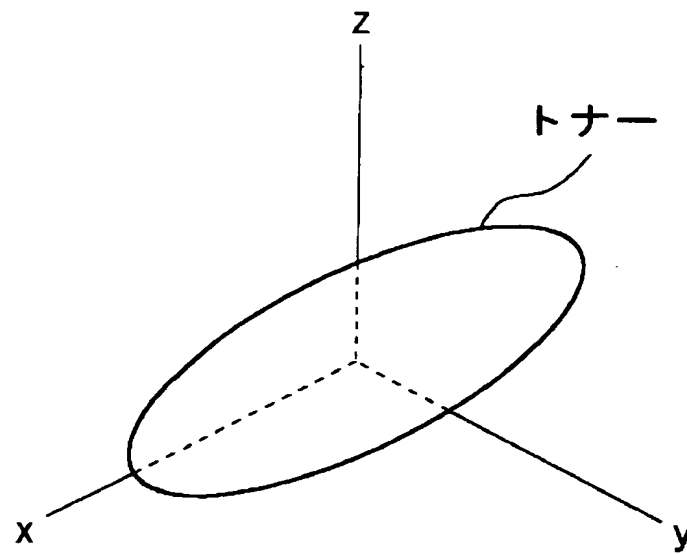
【書類名】 図面

【図 1】

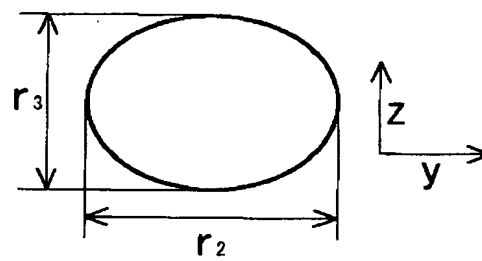
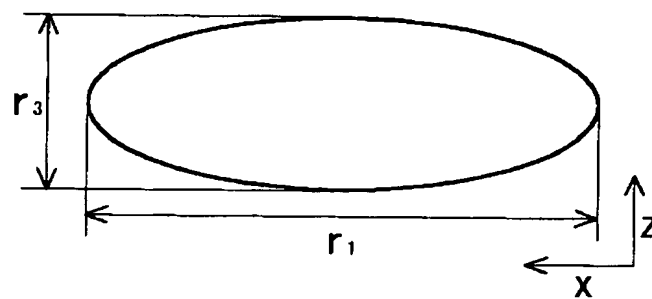


【図 2】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特にベルト定着法を用いた、静電荷像現像用トナーで画像形成を行う画像形成方法及び装置を提供する。

【解決手段】 発熱体と、該発熱体により加熱される一つ以上の伝熱媒体、及び、該伝熱媒体の一つに記録媒体を圧接させる加圧部材とにより、記録媒体上のトナー像を加熱定着する定着法を用いた画像形成方法、装置において、該伝熱媒体の少なくとも一つは、ベルト状伝熱媒体であり、ベルト上に一定量のオイルを塗布させ又は塗布させずに使用され、トナーには少なくとも結着樹脂及び離型剤を主成分とし、重量平均粒径が  $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、粒径分布が  $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.25$  ( $D_v$  : 重量平均粒径、 $D_n$  : 個数平均粒径)、形状係数  $S F - 1$  の平均値が  $100 \sim 150$ 、かつ  $S F - 1$  が  $160$  以上のトナー粒子が  $10$  個数%以下であるトナーを使用することを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2002-358435

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー